

Application No. Not Yet Assigned  
Paper Dated: November 19, 2003  
In Reply to USPTO Correspondence of N/A  
Attorney Docket No. 1217-032261

Customer No. 28289

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Application No. : Not Yet Assigned  
Applicants : Teruhiko NAWATA et al.  
Filed : Concurrently Herewith  
Title : SINGLE CRYSTAL PULLING APPARATUS FOR A METAL FLUORIDE

MAIL STOP PATENT APPLICATION  
Commissioner for Patents  
P. O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. §119

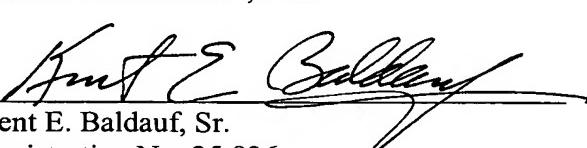
Sir:

Applicant claims priority to Japanese Patent Application No. 2002-334528, which corresponds to the above-identified United States patent application and which was filed in the Japanese Patent Office on November 19, 2002. The priority benefits provided by Section 119 of the Patent Act of 1952 are claimed for the above application.

Respectfully submitted,

WEBB ZIESENHEIM LOGSDON  
ORKIN & HANSON, P.C.

By \_\_\_\_\_

  
Kent E. Baldauf, Sr.  
Registration No. 25,826  
Attorney for Applicants  
700 Koppers Building  
436 Seventh Avenue  
Pittsburgh, Pennsylvania 15219-1818  
Telephone: 412-471-8815  
Facsimile: 412-471-4094  
E-mail: [webblaw@webblaw.com](mailto:webblaw@webblaw.com)

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

同一の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されており、添付する事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年11月19日  
Date of Application: 2002年11月19日

出願番号 特願 2002-334528  
Application Number: 特願 2002-334528

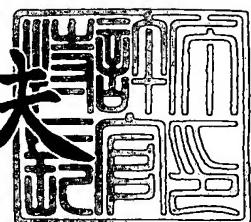
[ST. 10/C] : [ J P 2 0 0 2 - 3 3 4 5 2 8 ]

出願人 Applicant(s): 株式会社トクヤマ  
株式会社第一機電

2003年10月 1日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

# 今井康



【書類名】 特許願  
【整理番号】 TKP0211191  
【国際特許分類】 C30B 29/12  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【発明者】  
【住所又は居所】 山口県徳山市御影町 1 番 1 号 株式会社トクヤマ内  
【氏名】 繩田 輝彦  
【発明者】  
【住所又は居所】 山口県徳山市御影町 1 番 1 号 株式会社トクヤマ内  
【氏名】 宮崎 英孝  
【発明者】  
【住所又は居所】 山口県徳山市御影町 1 番 1 号 株式会社トクヤマ内  
【氏名】 柳 裕之  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都調布市下石原 1 丁目 5-4 番 1 号 株式会社第一機  
電内  
【氏名】 新田 真一  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都調布市下石原 1 丁目 5-4 番 1 号 株式会社第一機  
電内  
【氏名】 伊藤 春正  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都調布市下石原 1 丁目 5-4 番 1 号 株式会社第一機  
電内  
【氏名】 山鹿 功雄

**【特許出願人】****【代表出願人】****【識別番号】** 000003182**【氏名又は名称】** 株式会社トクヤマ**【代表者】** 中原 茂明**【連絡先】** 東京都渋谷区渋谷3丁目3番1号 株式会社トクヤマ  
知的財産部 電話 03-3499-8946**【特許出願人】****【識別番号】** 594075204**【氏名又は名称】** 株式会社第一機電**【代表者】** 城井 正純**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 003584**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【ブルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フッ化金属用単結晶引き上げ装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 チャンバー内において、坩堝上方の単結晶引き上げ域を断熱壁で環囲し、該断熱壁の環囲体の上端開口部を、単結晶引き上げ棒の挿入孔が少なくとも穿孔され、且つ厚み方向の放熱能力が、 $1000 \sim 50000 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ である天井板で閉塞することによりなる単結晶引き上げ室を設けたことを特徴とするフッ化金属用単結晶引き上げ装置。

【請求項2】 断熱壁の厚み方向の放熱能力が、 $100 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ 以下である請求項1記載のフッ化金属用単結晶引き上げ装置。

【請求項3】 天井板がグラファイト板であることを特徴とする請求項1または請求項2記載のフッ化金属用単結晶引き上げ装置。

【請求項4】 天井板が、坩堝の上端よりも坩堝の最大内径の $50 \sim 500\%$ 高い箇所に位置する請求項1～3のいずれか一項に記載のフッ化金属用単結晶引き上げ装置。

【請求項5】 天井板に形成された穿孔の総開口面積が、断熱壁の環囲体の上端開口面積の $5 \sim 60\%$ である請求項1～4のいずれか一項に記載のフッ化金属用単結晶引き上げ装置。

【請求項6】 フッ化金属が、フッ化カルシウムである請求項1～5のいずれか一項に記載のフッ化金属用単結晶引き上げ装置。

【請求項7】 坩堝の最大内径が $11 \text{ cm}$ 以上である請求項1～6のいずれか一項に記載のフッ化金属用単結晶引き上げ装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、引き上げ法によるフッ化カルシウム等のフッ化金属用の単結晶引き上げ装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

フッ化カルシウムや、フッ化バリウム、フッ化マグネシウム、フッ化リチウム等のフッ化金属の単結晶体は、広範囲の波長帯にわたって高い透過率を有し、低分散で化学的安定性にも優れることから、紫外波長または真空紫外波長のレーザを用いた各種機器、カメラ、CVD装置等のレンズ、窓材等の光学材料として需要が広がってきており、とりわけ、フッ化カルシウム単結晶体は、光リソグラフィー技術において次世代の短波長光源として開発が進められているF<sub>2</sub>レーザ（157nm）での投影レンズとして期待が寄せられている。

#### 【0003】

従来、こうしたフッ化金属の単結晶体は、坩堝降下法（ブリッジマン法）及び引き上げ法（チョクラルスキー法）により製造することが知られている。このうち、引き上げ法は、単結晶育成中に坩堝からの拘束を受けない方法であるため、結晶体に歪が生じ難く、また、育成中の偏析現象による不純物の低減が可能であるため、シリコンやゲルマニウム等の半導体単結晶体の製造などにおいて汎用されている。ここで、引き上げ法とは、坩堝中の単結晶製造原料の融液に、目的とする単結晶体からなる種結晶を接触させ、次いで、その種結晶体を坩堝の加熱域から徐々に引き上げて冷却することにより、該種結晶体の下方に単結晶を育成させる方法である。

#### 【0004】

かかる引き上げ法を実施するための製造装置の基本構造を図2に示す。チャンバー(1)内において、回転可能な支持軸(2)に支えられた受け台(3)上には、内部に単結晶製造原料の融液(10)が収容される坩堝(4)が載置されており、該坩堝(4)の周囲には、溶融ヒーター(5)が設けられ、さらに、溶融ヒーター(5)を取り囲むように断熱壁(6)が設けられている。ここで、通常、溶融ヒーター(5)の上端の高さは、坩堝(4)の上端の高さとほぼ同程度になっている。

#### 【0005】

一方、坩堝(4)の中心軸上には、先端に種結晶体(7)の保持具(8)が取り付けられた回転可能な単結晶引き上げ棒(9)が吊設されている。この種結晶体(7)は、坩堝(4)内の原料融液(10)に下端面が接触された後に引き上げられ、下方に単結晶体(11)が育成する。また、上記支持軸(2)の下端は、チャンバー(

1)の底壁を貫通してチャンバー外へ伸びており、図示はしていないが冷却器と接した後、坩堝を回転および上下動させるための機構に接続されている。

#### 【0006】

上記基本構造を備えた単結晶引き上げ装置において、断熱壁(6)の上端は、前記シリコン等の結晶の成長速度が比較的速い単結晶体の製造で汎用されているものでは、坩堝(4)の保熱が十分に行えることのほか、結晶化熱の放散のため、図2に示されるように、該坩堝(4)の上端を少し上回る程度の高さであるのが一般的である。

#### 【0007】

ところが、こうした単結晶引き上げ装置を用いて前記フッ化金属の単結晶体の製造を行った場合、引き上げられた単結晶体にクラックが発生する問題が多発していた。これは、フッ化金属の単結晶体は、前記シリコン等の単結晶体と比較してその結晶成長の速度が極端に遅いものであり、これに対して、前記上端の高さを有する断熱壁を備えた引き上げ装置では、坩堝上方の単結晶引き上げ域の温度低下の勾配がどうしても大きくなり、安定的にゆっくりと結晶を育成させることが困難になるからである。

#### 【0008】

こうしたことから、比較的に結晶の成長速度が緩やかなLiTaO<sub>3</sub>等の酸化物単結晶体の引き上げ装置として、坩堝上方の単結晶引き上げ域を保温筒で環囲し、該保温筒の上端開口部を、単結晶引き上げ棒の挿入孔が少なくとも穿孔された上蓋（天井板）で閉塞した装置が開示されており、さらに、該天井板に穿孔される引き上げ棒の挿入孔の開口面積を調整することにより、原料融液上の温度勾配を制御することが提案されている（例えば、特許文献1参照。）。ここで、該刊行物では、上記天井板の素材について特に明記されていないが、厚みが側壁の断熱材よりも厚くまた、厚みとハッチング模様が底蓋の断熱材と同じに表示されていることから保温筒と同様の部材として断熱材料で形成されているものと推察される。

#### 【0009】

#### 【特許文献1】

特開昭 63-270385号公報（第1-2頁、第2図）

### 【0010】

#### 【発明が解決しようとする課題】

しかし、こうした構造の引き上げ装置によれば、単結晶引き上げ域は、上記保温筒と天井板とにより形成される室（単結晶引き上げ室）内に収まるため、その保熱性が大きく向上し、この領域の上方に向かっての温度の低下勾配は相当に緩やかにすることができる。したがって、LiTaO<sub>3</sub>等の酸化物の単結晶体であれば、クラックの発生をかなり抑えた状態で製造することが可能である。

しかしながら、かかる単結晶引き上げ装置を用いて前記フッ化金属単結晶体の製造を実施した場合には、該素材に対しては上記単結晶引き上げ域内の保熱性が過剰になって、該領域の温度の低下勾配が逆に足りなくなり、単結晶の十分な生育が困難になることが多かった。また、たとえ、単結晶の生育が生じる条件であっても、依然としてクラックの発生は、満足できるレベルで高度に抑制することができなかった。特に、フッ化金属がフッ化カルシウムであったり、設けられる坩堝が最大内径が11cm以上の大型装置である場合には、このクラックの発生は、依然相当程度に発生していた。これは本発明者らの検討によれば、上記フッ化カルシウム等のフッ化金属は、均一且つ徐々に冷却していくことが安定的な結晶の育成に特に要求されるのに対して、上記したような引き上げ棒の挿入孔の開口面積の調整で単結晶引き上げ域の温度低下を制御する方法では、半径方向や高さ方向の温度分布に不均一さが生じることが避けられず、これが安定的な結晶成長の阻害原因になるためと推定される。

### 【0011】

したがって、このような単結晶引き上げ域における温度分布の不均一さを改善し、フッ化金属の単結晶体をクラックの発生なく良好に製造できる単結晶引き上げ装置を開発することが大きな課題であった。

### 【0012】

#### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を続けてきた。その結果、前記構造の単結晶引き上げ装置において、天井板を放熱能力の高い素材で形成する

ことにより上記の課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

### 【0013】

すなわち、本発明は、〔1〕チャンバー内において、坩堝上方の単結晶引き上げ域を断熱壁で環囲し、該断熱壁の環囲体の上端開口部を、単結晶引き上げ棒の挿入孔が少なくとも穿孔され、且つ厚み方向の放熱能力が、 $1\cdot000 \sim 5000$  W/m<sup>2</sup>·Kである天井板で閉塞することによりなる単結晶引き上げ室を設けたことを特徴とするフッ化金属用単結晶引き上げ装置である。

### 【0014】

また、本発明は、〔2〕断熱壁の厚み方向の放熱能力が、 $100$  W/m<sup>2</sup>·K以下である上記のフッ化金属用単結晶引き上げ装置も提供する。

### 【0015】

また、本発明は、天井板がグラファイト板であることを特徴とする上記のフッ化金属用単結晶引き上げ装置も提供する。

### 【0016】

また、本発明は、〔3〕天井板が、坩堝の上端よりも坩堝の最大内径の50～500%高い箇所に位置する上記のフッ化金属用単結晶引き上げ装置も提供する。

### 【0017】

また、本発明は、〔4〕天井板に形成された穿孔の総開口面積が、断熱壁の環囲体の上端開口面積の5～60%である上記のフッ化金属用単結晶引き上げ装置も提供する。

### 【0018】

また、本発明は、〔5〕フッ化金属が、フッ化カルシウムである上記のフッ化金属用単結晶引き上げ装置も提供する。

### 【0019】

さらに、本発明は、〔6〕坩堝の最大内径が11cm以上である上記のフッ化金属用単結晶引き上げ装置も提供する。

### 【0020】

## 【発明の実施の形態】

以下、添付図面に準じて本発明の実施の形態を説明する。

#### 【0021】

図1は、本発明の単結晶引き上げ装置の代表的態様の概略図である。図1の単結晶引き上げ装置において、断熱壁(6)は、シリコン等の単結晶体の製造用に使用されている単結晶引き上げ装置のものよりも、上方に長く延設されており、坩堝(4)の下端から上端までの全周だけでなく、その上方の単結晶引き上げ域(12)までも環囲している。

#### 【0022】

ここで、本発明において単結晶引き上げ域(12)とは、チャンバー(1)内の坩堝(4)の上方における、該坩堝(4)の上端の高さから、育成されるフッ化金属単結晶体(11)の上端(すなわち、種結晶体の下端面)が、引き上げ終了時に到達している高さまでの領域である。しかして、かかる単結晶引き上げ域(12)の最上部は、引き上げる単結晶体(11)の長さによって異なるが、通常は、該坩堝(4)の上端よりも坩堝の最大内径の50%～500%高い箇所、特に好適には100～300%高い箇所に位置するのが一般的である。

断熱壁(6)の上端の高さは、こうしたサイズの単結晶引き上げ域(12)が、後述する単結晶引き上げ室内に十分に収まるように設定される。断熱壁(6)の上端を、単結晶引き上げ域(12)の最上部よりもあまり高くすると保温効果が効きすぎて単結晶を得ることができなくなるため、上記単結晶引き上げ域(12)の最上部と同じ範囲から選定するのが好ましい。

#### 【0023】

本発明において、上記断熱壁(6)は、公知の断熱性素材で形成されれば制限無く採用できるが、単結晶体(11)へのクラック発生の抑制効果を高くする上では、厚み方向の放熱能力が $100\text{W}/\text{m}^2\cdot\text{K}$ 以下、より好適には、 $1\sim50\text{W}/\text{m}^2\cdot\text{K}$ であるのが好ましい。ここで、本発明において、厚み方向の放熱能力とは、対象物の厚み方向の、 $1500^\circ\text{C}$ における平均熱伝導度( $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ )を厚さ(m)で割った値をいう。

#### 【0024】

こうした放熱能力を有する断熱壁(6)の素材としては、 $1500^\circ\text{C}$ における熱

伝導率が0.2～1.0W/m·K、より好適には0.3～0.8W/m·Kのものが好ましく、具体的にはピッチ系グラファイト成型断熱材（例えば商品名「ドナカーボ」）、ファイバー系グラファイト成型断熱材、カーボンフェルト系断熱材、ポーラスカーボン系断熱材等が挙げられる。このうち、所望される放熱能力が達成でき、引き上げ時の苛酷な環境への耐性や機械的強度にも優れた材料であること等からピッチ系グラファイト成型断熱材を用いるのが特に好ましい。

#### 【0025】

また、断熱壁(6)は、壁全体として断熱性に優れるものになるならば、上記の单一素材からなる壁材だけでなく、少なくとも一種の断熱板を含む複数の板状体を積層した構造や、さらには、これら複数の板状体を気相を介在させて積層したような構造であっても良い。なお、断熱壁(6)の厚みは、特に制限されるものではないが、3～10cmであるのが一般的である。

#### 【0026】

チャンバー(1)内を上方視した際ににおいて、断熱壁(6)の設置位置は、坩堝(4)の外側であれば特に制限されない。通常は、坩堝(4)の周囲には溶融ヒーター(5)が設置されるため、さらにその外側に位置させるのが一般的である。坩堝(4)の外端からあまり距離を空けても、単結晶引き上げ域(12)の保熱効果が低下するため、坩堝(4)の最大内径の20～100%、特に好ましくは30～60%の距離を空けて設けるのが好適である。

#### 【0027】

本発明において、上記断熱壁(6)の環団体の上端開口部(13)は、単結晶引き上げ棒の挿入孔(14)が少なくとも穿孔された天井板(15)により閉塞される。これにより、単結晶引き上げ域(12)は、上記断熱壁(6)と天井板(15)とにより形成される単結晶引き上げ室(16)内に収まるため、その保熱性が大きく向上する。

#### 【0028】

本発明の最大の特徴は、上記構造の単結晶引き上げ装置において、天井板(15)として、厚み方向の放熱能力が、1000～50000W/m<sup>2</sup>·Kのものを用いた点にある。これにより、単結晶引き上げ室(16)内では、該天井板(15)

5) からの放熱も適度に大きくなるため、単結晶引き上げ室が半径方向にも高さ方向にもゆるやかに冷却される結果、温度分布の不均一さが著しく改善される。したがって、かのような本発明によれば、単結晶引き上げ域(12)において単結晶体(11)は、緩やか且つ均一に冷却されていき、より安定的に結晶が育成されため、単結晶体がフッ化カルシウム等のフッ化金属であっても、クラックの発生を極めて高度に抑制することができる。

#### 【0029】

こうした効果の発現性を勘案すると、本発明において、天井板(15)の厚み方向の特に好ましい放熱能力は $1000\sim5000\text{W}/\text{m}^2\cdot\text{K}$ であり、最も好ましくは $2000\sim2000\text{W}/\text{m}^2\cdot\text{K}$ である。

#### 【0030】

天井板(15)の厚み方向の放熱能力が、 $1000\text{W}/\text{m}^2\cdot\text{K}$ より小さい場合、大抵は、天井板(15)からの放熱が不足し単結晶引き上げ域(12)の高さ方向の温度勾配が十分でなくなり、単結晶が生成しなくなる。また、単結晶の生育が生じる場合においても、上記単結晶引き上げ域(12)の温度分布が不均一になり、クラックの発生を高度に抑制することが困難になる。他方、天井板(15)の厚み方向の放熱能力が、 $5000\text{W}/\text{m}^2\cdot\text{K}$ より大きい場合、高さ方向の温度勾配が大きくなりすぎてクラックの大量発生に至る。

#### 【0031】

こうした放熱能力を有する天井板(15)の素材としては、 $1500^\circ\text{C}$ における熱伝導率が $15\sim200\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 、より好適には $30\sim150\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ のものが好ましく、具体的にはグラファイト、タンゲステン等が挙げられる。このうち、所望される放熱能力を達成でき、引き上げ時の苛酷な環境への耐性や機械的強度にも優れた材料であることからグラファイトを用いるのが特に好ましい。

#### 【0032】

また、天井板(15)は、板全体として前記の放熱能力の値が満足されるならば、断熱壁(6)の場合と同様に单一素材からなる板材だけでなく、少なくとも一種の放熱板を含む複数の板状体を積層した構造や、さらには、これら複数の板状体を気相を介在させて積層したような構造であっても良い。

### 【0033】

また、天井板（15）は、必ずしも平板状である必要はなく、断熱壁（6）の環囲体の上端開口部（13）を、後述する穿孔部分を除いて閉塞するものであれば如何なる形状であっても良い。例えば、円錐台状、逆円錐台状、笠状、逆笠状、ドーム状、逆ドーム状等であっても良い。

### 【0034】

本発明において、天井板（15）の高さは、該天井板（15）が平板状である場合は、前記した断熱壁（6）の上端の高さになる。また、本発明では、天井板（15）が、前記例示したような断熱壁（6）の上端よりも上方に凸する形状である際は、その最高部を天井板の高さとする。さらに、本発明では、天井板（15）が、前記例示したような断熱壁（6）の上端よりも下方に凹む形状である際は、その最下部の高さを天井板の高さとする。これら平板状にない天井板の高さも、該平板状の天井板の高さと同様に、前記断熱壁（6）の上端の高さで説明した高さ、即ち、坩堝（4）の上端よりも坩堝の最大内径の50～500%高い箇所に位置させるのが効果的である。

### 【0035】

なお、天井板（15）の厚みは、特に制限されるものではないが、0.3～3cm、好ましくは0.5～1.5cmであるのが一般的である。

### 【0036】

本発明において天井板（15）には、前記単結晶引き上げ棒（9）の挿入孔（14）の他、チャンバー上部に設けらる覗き窓からの視界を確保するための観察孔や原料融液（10）の表面に浮遊する固形不純物を掬い取るための機構を進入させるための作業用孔等を適宜に穿孔しても良い。本発明では、これらの天井板（15）に形成する穿孔の総開口面積を調整することによっても、単結晶引き上げ室（16）からの放熱性を制御することができ、単結晶引き上げ域（12）の上方に向かっての温度の低下勾配を、フッ化金属の単結晶体の引き上げに適度なものに制御することができる。しかしながら、天井板（15）の放熱性能を前記値に制御することなく、こうした穿孔の総開口面積の調整だけで温度勾配を制御するとクラックの発生を高度防止することはできず好ましくない。

**【0037】**

これら穿孔の総開口面積は、断熱壁（6）の環囲体の上端開口面積の5～60%、特に好ましくは8～40%であるのが好適である。

**【0038】**

以上の本発明の特徴的構造は、単結晶へのクラックの発生が特に激しい、坩堝の最大内径が11cm以上である大型のフッ化金属用単結晶引き上げ装置において採用した場合において、特に顕著に効果が発揮され好適である。

**【0039】**

次に、本発明の単結晶引き上げ装置のその他の構造について説明する。溶融ヒーター（5）は、特に制限されるものではなく、抵抗加熱式や誘導加熱式などが用いられる。その上端は、該坩堝（4）の上端と同程度か、これを少し上回る程度の高さであるのが好ましい。

**【0040】**

この溶融ヒーター（5）と坩堝（4）の外端との間には、ヒーターよりの輻射熱を均一化する目的で、隔壁（17）を周設しても良い。さらに、溶融ヒーター（5）の熱が上方に逃失するのが防止するために、隔壁（17）の上端を、溶融ヒーター（5）の上端よりも少し高くし、該上端と断熱壁（6）との間に、隔壁（17）と断熱壁（6）との間隙を閉塞するリッド材（18）を横架し、この間隙を閉塞するのが、本発明の効果をより顕著に発揮させる上から好ましい。

**【0041】**

隔壁（17）及びリッド材（18）の材質は、グラファイト等が好ましい。

**【0042】**

なお、単結晶引き上げ装置において、単結晶引き上げ棒（9）、支持軸（2）及び除き窓等は、Oリングや磁性流体シールなどで気密化することが好ましい。原料フッ化金属の溶融工程や結晶の育成工程において、これらの部分からリークが発生すると、単結晶の着色や透明度の低下などの品質の著しい低下をもたらすおそれがある。

**【0043】**

坩堝（4）に投入した原料フッ化金属は、溶融させるに先立って減圧下で加熱処

理を施して吸着水分を除去するのが好ましく、そのための装置を真空引きするための真空ポンプは、公知のものを用いることができるが、ロータリーポンプと油拡散ポンプ、あるいはロータリーポンプと分子ポンプの組合せが好ましい。

#### 【0044】

本発明の引き上げ装置は、前記単結晶引き上げ時におけるクラックの発生の問題が特に激しく発生するフッ化金属類の単結晶体の製造に用いる。ここで、フッ化金属とは、具体的には、フッ化カルシウム、フッ化マグネシウム、フッ化バリウム、フッ化リチウム、フッ化アルミニウム、 $\text{LiCaAlF}_6$ 等が挙げられる。このうち特に、フッ化カルシウム単結晶体の製造に適用した場合に最も顕著に効果が發揮される。

#### 【0045】

引き上げ法の具体的操作方法も、一般的な単結晶引き上げ装置を用いて実施されている公知の方法が制限なく実施できる。坩堝に投入する原料フッ化金属は、十分に精製処理、特に水分除去処理を施したものを使用するのが好ましい。かかる原料フッ化物の溶融および単結晶の育成は、不活性ガスの雰囲気下又は真空下で行うことができる。

#### 【0046】

単結晶体の引き上げは、原料フッ化物の坩堝底部の測定温度において融点～融点+100℃に加熱した条件、例えばフッ化金属がフッ化カルシウムであれば1380～1480℃の温度で実施するのが好ましく、該温度への昇温速度は50～500℃／時間であるのが好ましい。

#### 【0047】

上記引き上げ法の実施は、残留する水分の影響をなくすため、スカベンジャーの存在下で実施するのが好ましい。スカベンジャーとしては、原料フッ化金属と共に仕込まれる、フッ化亜鉛、フッ化鉛、ポリ四フッ化エチレン等の固体スカベンジャーや、チャンバー内に雰囲気として導入される、四フッ化炭素等の气体スカベンジャーが使用される。

#### 【0048】

引き上げ法に用いる種結晶は、育成するフッ化金属と同組成の単結晶体を用い

るのが好ましい。種結晶体の育成面は任意に選択することができるが、フッ化金属の種結晶を用いる場合は、(111)面を好適に用いることができる。結晶の育成中において、これら種結晶は、引き上げ軸を中心として回転させることができましく、他方、これに併せて坩堝も、上記種結晶の回転方向と反対方向に回転させるのが好ましい。

### 【0049】

#### 【実施例】

以下、本発明を実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

### 【0050】

#### 実施例1

図1に示される単結晶引き上げ装置を用いて、フッ化カルシウム単結晶体の製造を行った。

### 【0051】

チャンバー(1)内に設置された高純度グラファイト製の坩堝(4)は、内直径38cm(外直径40cm)であり、高さ30cmのものであった。断熱壁(6)は、ピッチ系グラファイト成型断熱材であり、厚み方向の放熱能力は9W/m<sup>2</sup>·Kのものであった。他方、天井板(15)は、グラファイト製であり、厚み方向の放熱能力は5000W/m<sup>2</sup>·Kのものであった。また、この天井板には、図示される単結晶引き上げ棒(9)の挿入孔(直径14cm)(14)の他、覗き窓(19)からの視界を確保するための観察孔が穿孔されており、これらの総開口面積は、断熱壁(6)の環囲体の上端開口面積の1.3%であった。さらに、上記天井板(15)の高さは、坩堝(4)の上端よりも坩堝の最大内径の160%高い位置であった。なお、断熱壁(6)と坩堝(4)の外端との間隔は、9cm(坩堝(4)の最大内径の25%)であった。

### 【0052】

チャンバー(1)内に設置した坩堝(4)内に、十分な精製処理及び水分除去処理を施した高純度の原料フッ化カルシウム塊50kgと、スカベンジャーとして0.1%の高純度フッ化亜鉛を投入し、チャンバー内を真空引きした。次いで、

溶融ヒーター(5)に通電し原料の過熱を開始し、250℃まで昇温し、この温度に2時間保持した。上記保持後、再び昇温を開始し、600℃に達した時点で、真空排気ラインを遮断し、高純度アルゴンをチャンバー(1)内に供給し、内圧を106.4KPaに保った。

#### 【0053】

原料が完全に溶融した1480℃で40分間保持した後、ヒータ出力を低下させて1440℃で120分間保持した後、前記引き上げ棒(9)を垂下させて、種結晶体(7)の下端面を原料融液(10)の表面に接触させ、単結晶の育成を開始した。種結晶体(7)は、15回／分で回転させ、他方、坩堝(4)も、これと逆方向に1回／分で回転させた状態で、5mm／時間にて40時間引き上げを行ったところ、目視による観察では、単結晶体(11)へのクラックの発生は全くなく順調に単結晶の育成が行えた。育成終了後、常温まで降温した。

#### 【0054】

以上により、最大直径28cm、重量27kgのフッ化カルシウム単結晶体が得られた。

#### 【0055】

##### 実施例2

実施例1で用いた図1の単結晶引き上げ装置において、天井板(15)として、タンゲステン製であり、厚み方向の放熱能力が $20000\text{W}/\text{m}^2\cdot\text{K}$ のものを用いた以外、実施例1と同様に実施してフッ化カルシウム単結晶体を製造した。得られたフッ化カルシウム単結晶体には、クラックの発生は全く観察されず、順調に単結晶の育成が行えていた。

#### 【0056】

##### 比較例1

実施例1で用いた図1の単結晶引き上げ装置において、天井板(15)を除いた以外、実施例1と同様に実施してフッ化カルシウム単結晶体を製造した。その結果、クラックが5本観測された。

#### 【0057】

##### 比較例2

実施例1で用いた図1の単結晶引き上げ装置において、天井板（15）として、ピッチ系グラファイト成型断熱材であり、厚み方向の放熱能力が $15\text{ W/m}^2\cdot\text{K}$ のものを用いた以外、実施例1と同様に実施してフッ化カルシウム単結晶体を製造しようとした。その結果、結晶は得られなかった。

### 【0058】

#### 比較例3

実施例1で用いた図1の単結晶引き上げ装置において、天井板（15）として、ピッチ系グラファイト成型断熱材であり、厚み方向の放熱能力が $15\text{ W/m}^2\cdot\text{K}$ のものを用い、該天井板に直径30cmの単結晶引き上げ棒の挿入孔のみを穿孔した（開口面積は、断熱壁（6）の環囲体の上端開口面積の30%）以外は、実施例1と同様に実施してフッ化カルシウム単結晶体を製造した。その結果、クラックが2本観測された。

### 【0059】

#### 比較例4

単結晶引き上げ装置として、実施例1で用いた図1の装置において、坩堝内直径を9cmとし、天井板（15）を除き、他のサイズを比例で小さくしたものを用いた。

### 【0060】

かかる単結晶引き上げ装置に原料フッ化カルシウム塊を0.7Kgを投入した以外実施例1と同様に実施して最大直径6cmのフッ化カルシウム単結晶体0.35Kgを製造した。その結果、クラックが1本観測された。

### 【0061】

#### 【発明の効果】

本発明の〔1〕の発明の単結晶引き上げ装置によれば、単結晶引き上げ域の保熱性に優れ、該領域の温度分布は上方に向かって均一且つ緩やかに温度低下するものになるため、フッ化金属の単結晶体を安定的に育成することができ、製造される単結晶体へのクラックの発生を高度に抑制することができる。

### 【0062】

また、〔2〕の発明の単結晶引き上げ装置によれば、単結晶引き上げ域の保熱

性が特に優れ、上記効果が顕著に発揮される。

#### 【0063】

また、〔3〕の発明の単結晶引き上げ装置によれば、所望される放熱能力を有し、引き上げ時の苛酷な環境への耐性や機械的強度にも優れた材料で、天井板を形成することができる。

#### 【0064】

また、〔4〕の発明の単結晶引き上げ装置によれば、単結晶引き上げ室の内空部に、実用的なサイズのフッ化金属単結晶体を引き上げるのに必要な単結晶引き上げ域を十分に確保することができる。

#### 【0065】

また、〔5〕の発明の単結晶引き上げ装置によれば、単結晶引き上げ域の保温性と、該領域の均一且つ緩やかな上方に向けての温度低下のバランスとを良好にとることができる。

#### 【0066】

また、〔6〕の発明の単結晶引き上げ装置によれば、フッ化カルシウムは単結晶体へのクラックの発生が特に激しい素材であるため、本発明の効果を特に顕著に発揮させることができる。

#### 【0067】

さらに、〔7〕の発明の単結晶引き上げ装置によれば、坩堝最大内径が11cm以上である大型装置でフッ化金属の単結晶体を製造した場合、クラックの発生が特に激しく発生するため、本発明の効果を特に顕著に発揮させることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の単結晶引き上げ装置の代表的態様を示した概略図である。

【図2】図2は、従来の単結晶引き上げ装置を示した概略図である。

#### 【符号の説明】

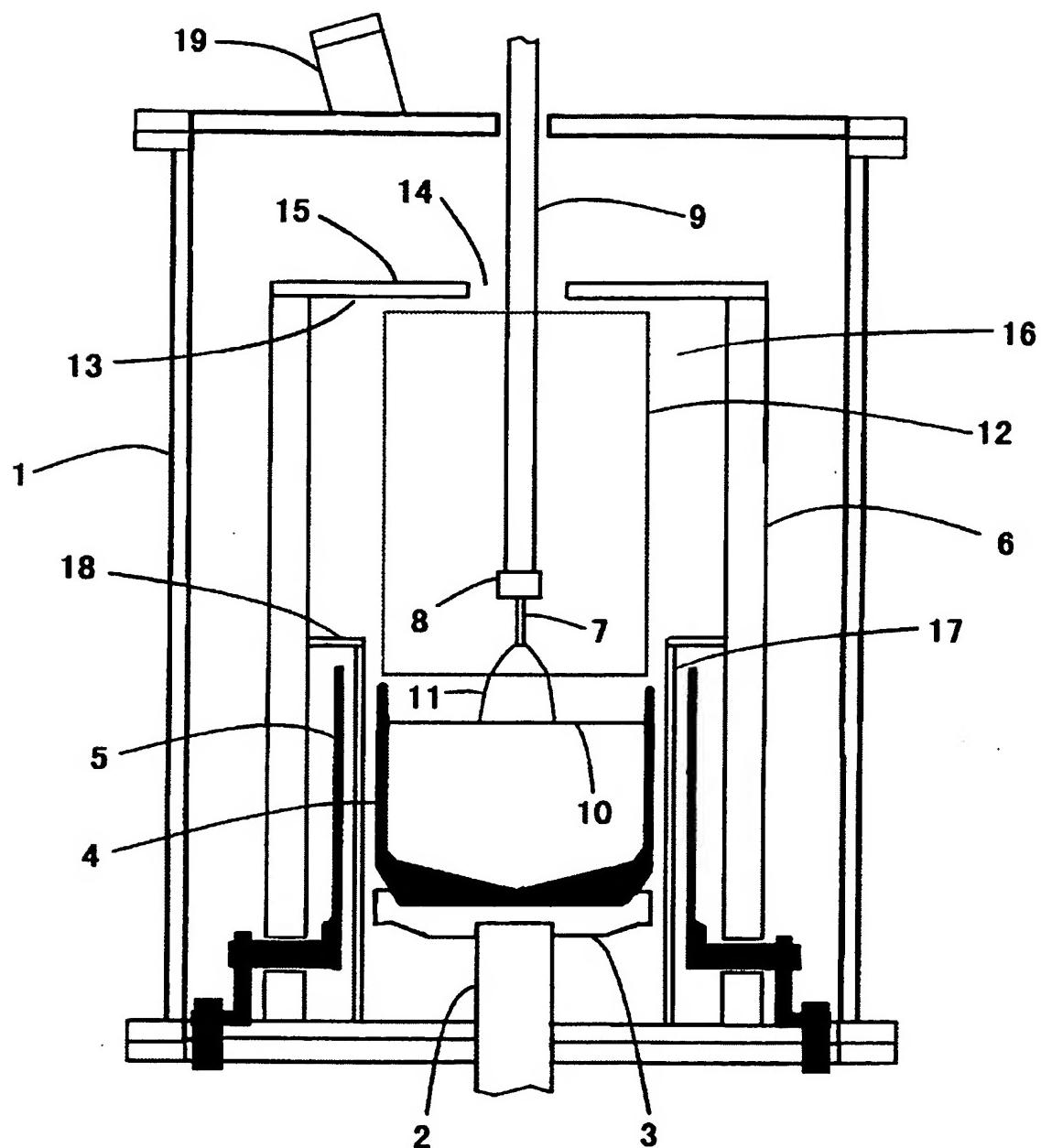
1 ; チャンバー

2 ; 支持軸

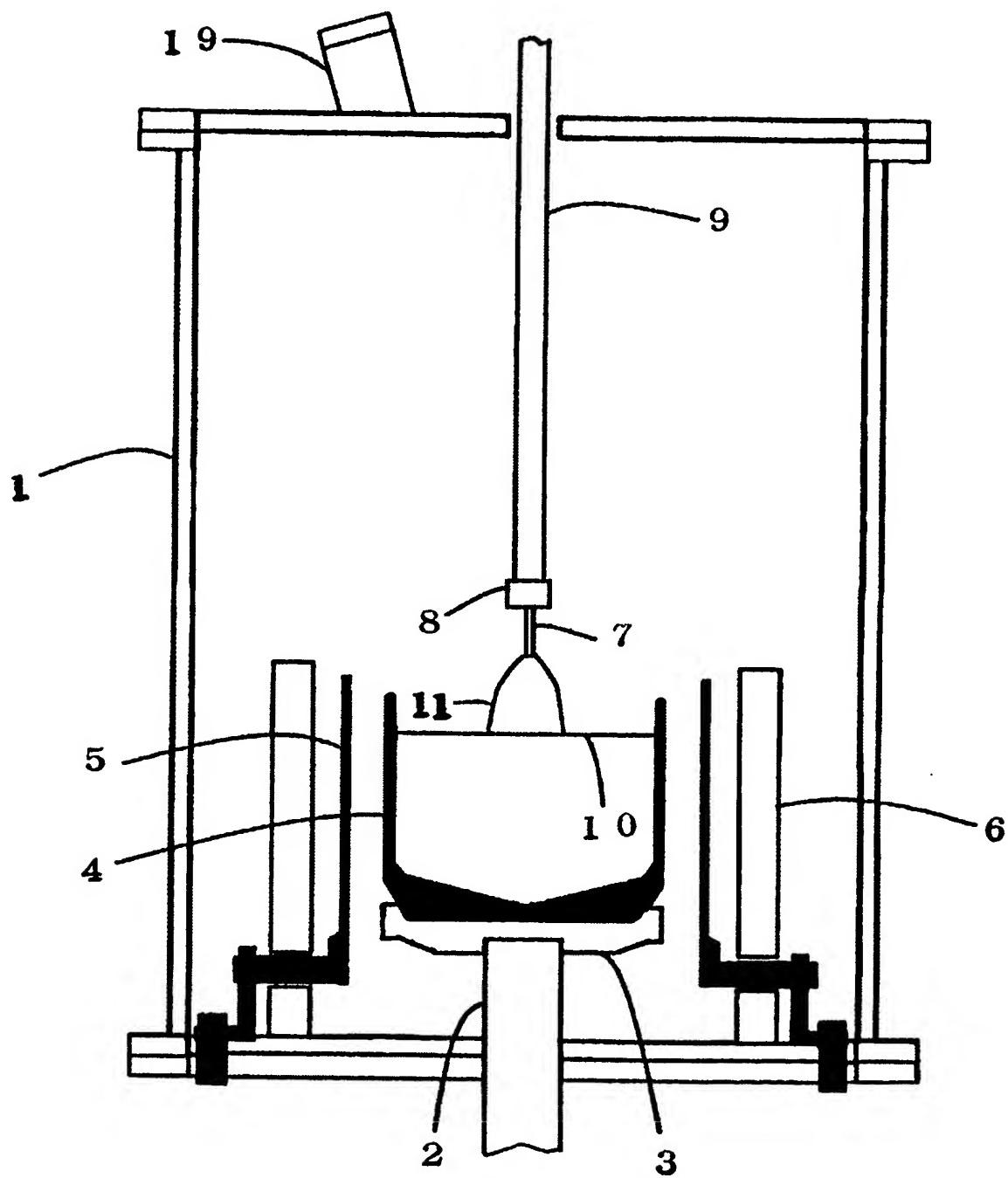
- 3 ; 受け台
- 4 ; 埋堀
- 5 ; 溶融ヒーター
- 6 ; 断熱壁
- 7 ; 種結晶体
- 8 ; 保持具
- 9 ; 单結晶引き上げ棒
- 10 ; 原料融液
- 11 ; フッ化金属单結晶体
- 12 ; 单結晶引き上げ域
- 13 ; 上端開口部
- 14 ; 单結晶引き上げ棒の挿入孔
- 15 ; 天井板
- 16 ; 单結晶引き上げ室
- 17 ; 隔離壁
- 18 ; リッド材
- 19 ; 観き窓

【書類名】 図面

【図 1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 単結晶引き上げ域における温度分布の不均一さを改善し、フッ化金属の単結晶体をクラックの発生なく良好に製造できる引き上げ装置を開発すること。

【解決手段】 チャンバー内において、坩堝上方の単結晶引き上げ域を断熱壁、好適には、厚み方向の放熱能力が $100\text{W}/\text{m}^2\cdot\text{K}$ 以下である断熱壁で環囲し、該断熱壁の環囲体の上端開口部を、単結晶引き上げ棒の挿入孔が少なくとも穿孔され、且つ厚み方向の放熱能力が $1000\sim5000\text{W}/\text{m}^2\cdot\text{K}$ である天井板で閉塞することによりなる単結晶引き上げ室を設けたことを特徴とするフッ化金属用単結晶引き上げ装置。

【選択図】 図1

**認定・付加情報**

特許出願の番号	特願2002-334528
受付番号	50201742415
書類名	特許願
担当官	田丸 三喜男 9079
作成日	平成15年 3月24日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

【提出日】	平成14年11月19日
【特許出願人】	申請人
【識別番号】	000003182
【住所又は居所】	山口県徳山市御影町1番1号
【氏名又は名称】	株式会社トクヤマ
【特許出願人】	
【識別番号】	594075204
【住所又は居所】	東京都調布市下石原1丁目54番地1
【氏名又は名称】	株式会社第一機電

次頁無

特願2002-334528

出願人履歴情報

識別番号 [000003182]

1. 変更年月日 1994年 4月 6日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 山口県徳山市御影町1番1号  
氏 名 株式会社トクヤマ
2. 変更年月日 2003年 4月 23日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 山口県周南市御影町1番1号  
氏 名 株式会社トクヤマ

特願2002-334528

出願人履歴情報

識別番号 [594075204]

1. 変更年月日 1994年 3月 28日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都調布市下石原1丁目54番地1  
氏 名 第一機電株式会社
2. 変更年月日 1994年 8月 8日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都調布市下石原1丁目54番地1  
氏 名 株式会社第一機電